

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89119963.0

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G01N 27/30, G01N 27/36, G01N 33/12**

22 Anmeldetag: 27.10.89

30 Priorität: 20.05.89 DE 8906234 U

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.11.90 Patentblatt 90/48

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

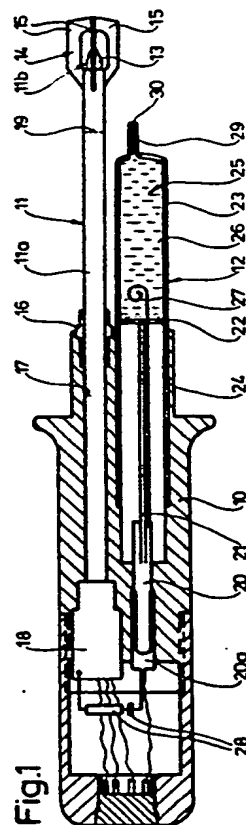
71 Anmelder: **NEUKUM-ELEKTRONIK GMBH**  
Gässlesweg 6  
D-7541 Straubenhardt 1(DE)

72 Erfinder: **Neukum, Alfred**  
Gässlesweg 6  
D-7541 Straubenhardt 1 - Feldr.(DE)

74 Vertreter: **Otte, Peter, Dipl.-Ing.**  
Tiroler Strasse 15  
D-7250 Leonberg(DE)

54 **Verfahren zur Erzeugung eines konstanten Ableitpotentials und Bezugselektrode in der analytischen Chemie.**

57 Zur Erzeugung eines konstanten Ableitpotentials in der analytischen Chemie mittels einer eine Bezugselektrode enthaltenden pH-Meßkette (10), insbesondere für das fleischverarbeitende Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten, wobei mindestens die pH-Meßelektrode (11) zur Durchführung der Messung jeweils durch einen Bewegungsablauf in das Meßmedium eingebracht wird, wird vorgeschlagen, die über ein Diaphragma (30) mit dem Meßmedium in Kontakt zu bringende Elektrolytlösung (26) der Bezugselektrode (12) jeweils beim Einbringen der pH-Meßelektrode (11) in das Meßmedium einer Kompression zu unterwerfen und durch den sich hierdurch im zeitlichen Ablauf ergebenden Druckanstieg in der Elektrolytlösung (26) eine Reinigung des mindestens in eine Außenkontaktanlage mit dem Meßmedium gelangenden Diaphragma (30) zu bewirken.



EP 0 399 101 A1

## Verfahren zur Erzeugung eines konstanten Ableitpotentials und Bezugselektrode in der analytischen Chemie

### Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und einer Bezugselektrode nach dem Oberbegriff des Anspruchs 2 und betrifft insbesondere eine pH-Meßkette.

Zur Durchführung der Messung des pH-Werts auf potentiometrischem Wege sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Meßanordnungen bekannt, wobei stets eine Glaselektrode, eine Bezugselektrode und ein die Ableitpotentiale beider Elektroden verarbeitender und den gemessenen pH-Wert beispielsweise anzeigender Meßumformer vorhanden sind.

Die meisten pH-Meßeinrichtungen stellen eine Kombination von Glaselektroden und Bezugselektroden dar und bilden somit eine Elektroden-Meßkette, die dann eine im überwiegenden Maße industriell eingesetzte pH-Einstabmeßkette darstellt, wenn die beiden Elektrodenausführungen in einer Bauform vereinigt sind. Die Bestimmung des pH-Wertes beruht auf der Messung von Ionenkonzentrationen und ist allgemein hinreichend bekannt, so daß hierauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht; damit die  $H^+$ -Ionenkonzentration mittels der Glasmembran der Meßelektrode erfaßt und in eine aussagefähige pH-Wertangabe umgesetzt werden kann, ist die Bezugselektrode erforderlich, die ein konstantes Vergleichs- oder Ableitpotential zur Meßelektrode herstellt, wobei die Trennung an der Kontaktstelle zwischen dem Innenelektrolyten der Bezugselektrode und der Meßlösung über eine Kapillarverbindung, nämlich das sogenannte Diaphragma erfolgt.

Diese konstruktive Anordnung (also Glasmembran der Meßelektrode und Diaphragma der Bezugselektrode) erfordert es, daß sich während der Messung sowohl die Glasmembran als auch das Diaphragma innerhalb des Meßmediums befinden; für das Diaphragma ist mindestens eine äußere Kontaktauflage erforderlich.

Probleme ergeben sich speziell im Bereich der Bezugselektrode bei speziellen Einsatzfällen dann, wenn Messungen beispielsweise im fleischverarbeitenden Gewerbe oder in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. durchgeführt werden müssen. Auch in solchen Anwendungsfällen ist es zwar möglich, die Meßkette in das Meßmedium einzuschieben und nach Durchführung der Messung wieder herauszuziehen, wobei man, falls sich Verschmutzungen an der Glasmembran der Meßelektrode ergeben haben, eine entsprechende Säuberung vornehmen kann. An der Bezugselektrode er-

gibt sich jedoch durch das Einschieben und Herausziehen zwangsläufig eine Verschmutzung oder Blockierung des Diaphragmas, wodurch es ebenso zwangsläufig zu Verfälschungen der Meßergebnisse kommt, eventuell auch zur allmählichen Vergiftung des Innenelektrolyten.

Es ist daher auch schon bekannt (DE-GM 87 09 937.3), eine pH-Meßkette zur Messung an solchen halbfesten Stoffen mit einem Bezugssystem zu versehen, welches innerhalb eines Elektrolyt-Gefäßes mit festen Abmessungen einen gelartigen Bezugselektrolyten in Form eines geeigneten Polymers verwendet. Um eine langzeitliche Nullpunktstabilität des Bezugssystems zu erreichen, ist in das Polymer Kaliumchlorid in kristalliner Form eingebracht. Wesentlich ist ferner, daß die untere Grenzfläche des den Bezugselektrolyten bildenden Polymers gleichzeitig als Meßdiaphragma wirkt, das Elektrolytgefäß also an dieser Stelle nicht geschlossen ist. Beim Meßvorgang wird dann zwar die pH-Elektrode mit ihrer Glasmembran in den zu messenden Stoff eingebracht; die untere freie Fläche des gelartigen Bezugselektrolyten wird jedoch nur auf die Oberfläche des Meßmediums aufgesetzt. Durch die physikalischen Eigenschaften des Polymers ergibt sich eine Selbstreinigung, wobei es möglich ist, durch geeignete Materialwahl und die Konstruktion des Elektrolytgefäßes die jeweils abgenutzte Diaphragma-Grenzfläche auch einfach abzuschneiden. Bezugssystem und die pH-Elektrode lassen sich bei Bedarf einzeln von einem Handgriff trennen, mit dem die Bedienungsperson die so gebildete pH-Meßkette handhabt.

Bei dieser bekannten pH-Meßkette bleibt dennoch problematisch, daß das Meßdiaphragma im Verlauf der durchzuführenden Messung allmählich eine Veränderung erleiden kann, bis durch den radikalen Schritt des Abschneidens eines unteren Teils vom Bezugselektrolyten das Diaphragma wieder vollständig erneuert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Bezugselektrode speziell für Messungen an halbfesten Stoffen zu schaffen, die in Verbindung mit einer pH-Meßelektrode nullpunktstabilisiert und selbstreinigend ausgebildet ist.

### Vorteile der Erfindung

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. des Unteranspruchs 2 und hat den Vorteil, daß durch die Ausnutzung der Bewegungsenergie, die beim Einbringen der pH-Meßelektrode in das

Meßmedium erforderlich ist, gleichzeitig eine, und dies ist von besonderer Bedeutung für die vorliegende Erfindung, vorübergehende Druckerhöhung im Bereich des Innenelektrolyten der Bezugselektrode erfolgt, die letztendlich dazu führt, daß die Elektrolytflüssigkeit über das Diaphragma versucht, aus dem Elektrolytraum zu entweichen. Diese Wirkung hält bewußt nur kurzfristig an, da beim Herausziehen der pH-Meßelektrode aus dem Meßmedium, bei spielsweise halbfester Stoff, aber auch Fleisch o.dgl. der Überdruck wieder abgebaut wird, so daß der Verlust an Innenelektrolyt denkbar gering ist.

Dennoch gelingt es durch die Erfindung, das Diaphragma, welches beispielsweise aus einem Keramikstift oder aus einem sonstigen porösen Werkstoff bestehen kann, von Verunreinigungen vollkommen freizuhalten, wobei lediglich an der Grenzfläche zwischen Diaphragma und Meßmedium eine Vermischung von Elektrolytflüssigkeit mit dem zu messenden Stoff erfolgen könnte; Diffusionsspannungsfehler werden hierdurch auf ein gleichbleibendes Minimum reduziert, da die Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentration der Elektrolytflüssigkeit innerhalb des Diaphragmas praktisch konstant bleiben.

Das Bezugssystem bei vorliegender Erfindung ist daher sowohl nullpunktstabilisiert als auch selbstreinigend ausgebildet, wobei eventuell in das Diaphragma eintretende Schmutzpartikel oder sonstige Fremdstoffe, die unter Umständen zu Vergiftungen des Inhalts und Verlust führen könnten, durch die ausfließende Elektrolytflüssigkeit jeweils bei jeder Messung wieder abgestoßen werden.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der Erfindung möglich. Besonders vorteilhaft ist hierbei die Ausbildung der Bezugselektrode nach Art eines Kolben/Zylinderaggregates, wobei nicht der in diesem Fall feststehende Kolben bewegt wird, sondern der an seinem vorderen Ende das Diaphragma tragende Zylinder, der beim Einbringen in das Meßmedium auf den Kolben zurückgedrückt wird, so daß es zu der Druckerhöhung im Inneren des Elektrolyten des Bezugssystems kommt.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung im Bereich des Bezugssystems besteht darin, daß dieses ferner zur Einstichtiefenverstellung mit entsprechender Rücksichtnahme auf die vorgegebenen Längenabmessungen der pH-Elektrode selbst im gemeinsamen Handgriff oder Gehäuse zusätzlich zu der Relativverschiebung zwischen Kolben und Zylinder tiefenverstellbar angeordnet ist, so daß es möglich ist, auch tiefere Schichten des Meßmediums mit der Meßelektrode noch zu erreichen, ohne daß die Bezugselektrode, beispielsweise bis auf deren vorspringend ausgebildeten Diaphragma-

bereich, in das Meßmedium eindringen muß. Diese Einstichtiefenverstellung kann, falls gewünscht, auch sehr feinstufig ausgelegt sein.

Vorteilhaft ist ferner, daß im Bereich der pH-Elektrode, die je nach Wunsch auch sehr tief in das Meßmedium eindringen muß, zusätzliche, die pH-Elektrode mehrfach, vorzugsweise im gleichmäßig peripheren Abstand umgebende Einsteck-Schutzspitzen zusätzlich vorgesehen sind, die dafür sorgen, daß die notwendigerweise die vordere Spitze der Meßelektrode bildende pH-Glaselektrode mit ihrem Membranbereich nicht unnötig mechanisch belastet wird. Dabei ist die Meßelektrode zusammen mit ihrem metallischen Elektrodenrohr, den angrenzenden Einsteck-Schutzspitzen und der vorderen pH-Glaselektrode wie auch die Referenzelektrode vom sie lagernden Gehäuse (mit Handgriff) abnehmbar ausgebildet, so daß ein Austausch bei Störungen oder Beschädigungen einer oder beider Elektroden kostengünstig vorgenommen werden kann.

Vorteilhaft ist ferner, daß es trotz der manuellen Verstellbarkeit des Bezugselektroden-Anschlags möglich ist, die elektrische Verbindung ohne Bruchgefahr für ein insofern ständig bewegtes Kabel herzustellen, indem eine Vorspannungsfeder, die am hinteren Ende des Lagerrohrs oder Schieberohrs für die Bezugselektrode angreift, die Übertragung des konstanten, von dieser Elektrode gelieferten Vergleichspotentials mit übernimmt.

#### Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform einer pH-Meßkette mit stielartigem Griff, in welchem Bezugselektrode und Meßelektrode feststehend angeordnet sind, wobei der Griff für die Bezugselektrode die Lagerung für den verschiebblichen Zylinder im Bezugselektrodenbereich übernimmt, während die

Fig. 2 ebenfalls im Querschnitt wie die Fig. 1 ein weiteres Ausführungsbeispiel einer pH-Meßkette mit pistolengriffartig ausgebildetem Gehäuse und an diesem lösbar angeordneter Bezugselektrode und Meßelektrode;

Fig. 3 zeigt in einer Teildarstellung die Meßelektrode im Schnitt und die Art ihrer Befestigung am Gehäuse des Pistolengriffes, während die

Fig. 4 die Ausführungsform der Fig. 3 in einer Ansicht von vorn mit abgenommenen Elektroden darstellt, mit der Schiebelagerung für die Bezugselektrode im Schnitt.

## Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Der Grundgedanke vorliegender Erfindung besteht darin, auf den Innenelektrolyten der Bezugselektrode immer dann und nur dann einen dessen Fließbewegung zum und gegebenenfalls durch das Diaphragma unterstützenden oder bewirkenden und insofern zeitlich begrenzten Druck auszuüben, wenn bei der Benutzung der pH-Meßkette insgesamt die pH-Meßelektrode in das Meßmedium eingebracht wird, bei gleichzeitiger, überwiegend äußerer Anlage des mit dem Diaphragma bestückten Bereichs der Bezugselektrode.

Die in Fig. 1 dargestellte einfachere Ausführungsform einer pH-Meßkette mit nullpunktstabilisierter, selbstreinigender Bezugselektrode umfaßt ein als Handgriff ausgebildetes Gehäuse 10, welches nach vorn, also in der Zeichenebene der Fig. 1 nach rechts gesehen die pH-Meßelektrode 11 sowie die Bezugselektrode 12 aufnimmt und lagert. Bei dieser Ausführungsform sind Meßelektrode und Bezugselektrode mit dem Gehäuse des Handgriffs 10 fest verbunden, wobei die Meßelektrode 11 ein vorzugsweise metallisches Schutzrohr 11a umfaßt, welches in seinem hohlen Inneren den Einsatz der pH-Glaselektrode 11b lagert, die mindestens mit ihrem Membranbereich 13 aus dem Schutzrohr 11a hinausragt.

Dabei kann der vordere Bereich des Schutzrohrs 11a, wie in Fig. 1 gezeigt, in Form einer Lanzette 14 ausgebildet sein, indem beispielsweise drei im gleichmäßig peripheren Abstand um den Einsatz der pH-Glaselektrode 11b herum und diese zwischen sich aufnehmend vom vorderen Bereich des metallischen Schutzrohrs 11a ausgehende Flügel 15 vorgesehen sind, die sich nach vorn wieder vereinigen und so den Glaseinsatz mit dem Membranbereich 13 wirksam gegen Beschädigung schützen. Die Flügel 15 können einstückig am metallischen Schutzrohr 11a angeordnet, beispielsweise mit diesem verschweißt sein, und es können auch mehr als drei Flügel vorgesehen sein.

Das metallische Schutzrohr 11a der Meßelektrode 11 ist mittels einer geeigneten Verschraubung 16 in der zugeordneten Einsatzbohrung 17 des Gehäuses 10 gehalten; weiter nach hinten kann noch eine Kontaktbuchse 18 vorgesehen sein, in welche das Schutzrohr 11a mit der in seinem Inneren angeordneten Ableitelektrode einmündet. Es versteht sich, daß der Einsatz der Glaselektrode nicht notwendigerweise über die gesamte Länge des Schutzrohrs geführt zu sein braucht; beispielsweise kann sich dieser Einsatz bis zu der bei 19 angedeuteten gestrichelten Linie erstrecken, so daß dann im Schutzrohr lediglich gegenüber diesem isoliert die Ableitelektrode als feiner Draht bis zum Kontaktbereich nach hinten in das Gehäuse verläuft.

Die Bezugselektrode 12 umfaßt ein in geeigneter Weise ausgebildetes Kolben Zylinderaggregat, wobei die Aufnahme und Lagerung im Gehäuse 10 so getroffen ist, daß sich eine Relativverschiebung der beiden Teile Kolben/Zylinder jeweils dann ergibt, wenn das Gerät benutzt wird - hierauf wird weiter unten noch eingegangen.

Die spezielle Ausführungsform ist so getroffen, daß ein fest mit dem Gehäuse in einer Innenbohrung desselben sitzendes Kolbenlagerelement 20 vorgesehen ist, welches eine Kolbenstange 21 in geeigneter Weise aufnimmt und fixiert, die an ihrem unteren, also vorderen Ende einen Kolben 22 trägt. Kolben 22 und Kolbenstange 21 sind aus elektrisch nicht leitendem Material, wobei der Kolben 22 allseitig bündig in einem als Zylinder ausgebildeten Elektrolytgefäß 23 gleitverschieblich angeordnet ist, wobei dieses Elektrolytgefäß 23 seinerseits gleitverschieblich in einer Bohrung 24 im Gehäuse 10 aufgenommen ist.

In dem vom Kolben 22 und den inneren Zylinderwänden des Elektrolytgefäßes 23 begrenzten Raum 25 befindet sich die Elektrolytflüssigkeit für die Bezugselektrode, also deren Innenelektrolyt (üblicherweise KCl), der in Fig. 1 mit 26 bezeichnet ist. In den Innenelektrolyten taucht die Ableitelektrode, also der Elektrodeneinsatz 26 der Bezugselektrode ein, der üblicherweise als Silber-Silberchlorid-Ableitung ausgebildet ist. Der Elektrodeneinsatz 27 ist dabei vorzugsweise längs der Kolbenstange 21 geführt und kann an dieser befestigt sein, wobei er den Kolben 22 durchsetzt und sich daher mit seinem unteren Endteil innerhalb des Elektrolytraums befindet. Die weiterführende elektrische Verbindung erfolgt dann über die im Gehäuse 10 sitzende Kolbenhalterung 20, die auch in Form eines Kontaktsteckers ausgebildet sein kann.

Vorzugsweise enthält die Kontaktbuchse 18 für die pH-Meßelektrode gleichzeitig einen integrierten elektrischen Vorverstärker, der das elektrische Meßsignal von der pH-Glaselektrode 11b entsprechend impedanzwandelt und verstärkt. Dabei kann zur Ableitung elektrischer Störsignale und zur Abschirmung der pH-Meßelektrode 11 deren Schutzrohr 11a durch Entkopplungselemente, bestehend aus einem Kondensator mit in Reihe geschaltetem Widerstand 28 mit der Bezugselektrode elektrisch gekoppelt sein.

Der Aufbau der Bezugselektrode 12 vervollständigt sich durch einen verjüngten, rohrförmig vorspringenden Längsvorsprung 29 am vorderen Ende des zylindrischen Elektrolytgefäßes 23, der das Diaphragma bildet, so daß sich in seinem Inneren ein entsprechendes Diaphragmamaterial, beispielsweise Keramikmaterial, Fasermaterial o. dgl. befindet, das das Diaphragma 30 bildet.

Es ergibt sich dann folgende Funktion der pH-

Meßkette, die sich sowohl für pH-Messungen in flüssigen als auch in halbfesten Stoffen, speziell im fleischverarbeitenden Gewerbe, eignet, wobei diese Funktionsbeschreibung insofern auch für das zweite modifizierte, in den Figuren 2 bis 4 dargestellte Ausführungsbeispiel einer pH-Meßkette sinngemäß gilt.

Durch Halten am Handgriff des Gehäuses 10 wird die pH-Meßelektrode 11 in den (halbfesten) zu messenden Stoff eingestochen, gegebenenfalls aber auch nur unter Druck angelegt, wenn z.B. mit einer Flächenmembran Hautwerte gemessen werden, bis das vordere Ende des Diaphragmas 30 auf der Oberfläche des Meßmediums aufliegt. Durch die manuelle Kraft, die beim Einstechen der pH-Meßkette, genauer gesagt der pH-Meßelektrode über den Handgriff auch auf die Bezugselektrode 12 bzw. auf dessen Diaphragma 30 beim Auftreffen auf das Meßmedium ausgeübt wird, ergibt sich eine auf den Zylinder des insofern beweglichen Elektrolytgefäßes einwirkende Kraft, die den Zylinder zurückzudrücken versucht, wobei es gleichzeitig zu einer sicheren Auflage und insofern dann auch Kontaktgabe im Diaphragmabereich der Bezugselektrode kommt.

Da die Kolbenstange 21 mit Kolben 22 im Handgriff fest sitzt, bildet sich im Elektrolytraum 25 ein Überdruck, so daß die Elektrolytflüssigkeit 26 versucht, über das Diaphragma 30, welches, wie auch jedes andere Diaphragma von jedenfalls poröser Struktur ist, zu entweichen.

Dies bewirkt, daß sich ausschließlich an der vorderen Grenzfläche des Diaphragmas 30 zum Meßmedium eine Vermischung der Elektrolytflüssigkeit mit dem zu messenden Medium erfolgt, also nicht innerhalb des Diaphragmas und schon gar nicht im Bereich des Innenelektrolyten. Hierdurch ergibt sich die Selbstreinigungswirkung im Diaphragmabereich bei gleichzeitiger sicherer Nullpunktstabilisierung, da hierdurch Diffusionsspannungsfehler auf ein gleichbleibendes Minimum reduziert werden können und die Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentration der Elektrolytflüssigkeit innerhalb des Diaphragmas während der Messung praktisch konstant bleiben. Auch werden in das Diaphragma evtl. eintretende Partikel beliebiger Herkunft, Schmutzpartikel oder auch Teile des Meßmediums durch die während des einwirkenden "Meßdrucks" ausfließende Elektrolytflüssigkeit abgestoßen.

Nach Beendigung des Meßvorgangs wird die pH-Meßkette aus dem zu messenden Stoff wieder herausgezogen, wodurch sich der im Elektrolytraum 25 vorherrschende Überdruck aufgrund einer entsprechenden, geringfügigen Ausgleichsbewegung des Elektrolytgefäßes wieder abbaut.

Der nach vorn um einen vorgegebenen Abstand ragende, das Diaphragma 30 tragende

Längsvorsprung hat auch noch einen weiteren Vorteil, der darin besteht, daß man, sollte sich dies als notwendig erweisen, das Diaphragma 30 leicht selbst reinigen kann, beispielsweise durch Freikratzen oder man kürzt unter Umständen auch das Diaphragma durch Abschneiden oder Abfeilen etwas.

Da das zweite Ausführungsbeispiel der Figuren 2, 3 und 4 auf ähnlichen Grundvoraussetzungen basiert, tragen in der folgenden Erläuterung vergleichbare Komponenten auch das gleiche Bezugszeichen, mit dem Unterschied eines Beistrichs oben.

So kann man am besten der Darstellung der Fig. 2 entnehmen, daß das Elektrolytgefäß 23 der Bezugselektrode 12' mit der Zylinderstruktur des Elektrolytgefäßes der Fig. 1 vergleichbar ist und ebenfalls über einen vorderen Längsvorsprung 29', mit von diesem aufgenommenen Diaphragma 30' verfügt.

Der Kolben 22' ist allerdings großvolumiger ausgebildet und von einem bananensteckerartigen Kolbenlagerelement 20' gehalten, welches auf der zum Kolben abgewandten Seite mit einem Stecker-Längselement 20a' in eine stationäre Kontaktbuchse 31 eingreift. Auf der anderen Seite ist das Kolbenlagerelement 20' mit einem Vorsprung in eine Bohrung 32 im Kolben 22' eingeführt.

Auch hier durchsetzt der Elektrodeneinsatz 27 den Kolben 22' längs dessen Innenbohrung 32 und mündet in den Elektrolytraum 25' ein.

Unterschiedlich zum Ausführungsbeispiel der Fig. 1 ist, daß das gesamte Bezugssystem selbst noch einmal tiefenverstellbar in der Aufnahmebohrung des hier pistolenartig ausgebildeten Gehäuses 10' des Handgriffs sitzt. Hierzu ist ein seinerseits das Kolben/Zylinderaggregat 22', 23' aufnehmendes und lagerndes Schieberohr 33 vorgesehen, welches selbst kolbenartig von einer vom Gehäuse 10' gebildeten Aufnahmebohrung 34 verschieblich aufgenommen ist. Hierdurch ist es nämlich möglich, eine Einstichtiefen-Verstellung für das Bezugssystem 12' vorzusehen, was dann besonders sinnvoll ist, wenn man mit dem sensitiven Bereich der Meßelektrode unterschiedlich weit in das Meßmedium eindringen möchte, beispielsweise bei der Fleischüberprüfung verschiedene Gewebeschichten untersuchen möchte. Damit es auch in solchen Fällen stets zu einer lediglich äußeren Kontakthanlage des Bezugssystems kommt, läßt sich dieses zusätzlich zu der wie beim ersten Ausführungsbeispiel möglichen Relativverschiebung im Bereich des Elektrolytgefäßes zur Druckerhöhung des Innenelektrolyten insgesamt nochmals in der Tiefe verstellen, was bedeutet, daß das Bezugssystem seinerseits nun an Stelle des Gehäuses lagernde Schieberohr in der Aufnahmebohrung 34 des Gehäuses in unterschiedlichen Positionen

eingeschoben und dann sinnvollerweise auch arretiert werden kann.

Es ist zunächst eine Vorspannungsfeder 35 als Druckfeder vorgesehen, die in einer Ausnehmung 36 des Schieberohrs 33 gelagert ist und sich am hinteren Ende der Aufnahmebohrung 34 des Gehäuses 10' abstützt, und zwar an einer dort vorgesehenen Kontaktplatte 37 für das Referenzsystem, was deshalb sinnvoll ist, weil diese Vorspannungsfeder 35 bis zur Stirnfläche der Kontaktbuchse 31 reicht und daher in der Lage ist, durch ihre beidseitige feste Anlage das Ableitpotential des Bezugssystems bis zur Kontaktplatte 37 zu übertragen, von welcher es dann in geeigneter Weise über einen Anschlußdraht 38 zu der weiterverarbeitenden elektrischen Schaltung innerhalb des Pistolengriff-Gehäuses 10' geführt ist.

Dabei kann der Silber-Silberchloriddraht 27 der Bezugselektrode innerhalb des Kolbens durch eine geeignete Epoxy-Abdichtung 39 zum gleichzeitig elektrisch leitenden Kolbenlagerelement 20' geführt sein, wobei zur besseren Abdichtung des Kolbens 22' dieser im vorderen Bereich zwei Ringnuten 40a, 40b aufweist, die wie bei einer ärztlichen Spritze ein dann insoweit auch axial nachgiebiges Dichtelement 41 einschließen, wodurch eine einwandfreie Abdichtung des Elektrolytraums nach außen erzielt werden kann.

Zur arretierbaren Fixierung des Bezugselektrodensystems können verschiedene Mittel vorgesehen sein, beispielsweise nach innen vorspringendes und manuell betätigbares Federelement, welches nasenartig in aufeinanderfolgende Einkerbungen im Schieberohr eingreift und daher das Schieberohr gegen den Druck der Vorspannungsfeder 35 arretiert; bevorzugt ist das Schieberohr 33 an seinem Außenumfang, wie in Fig. 2 gezeigt, mit wellenartigen, um die Zylinderform des Schieberohrs laufende Ringausnehmungen 42 versehen, die das Schieberohr abschnittsweise verjüngen.

In diese Ringkerbungen 42 des Schieberohrs greift von außen ein gehäusefester Stift 43 ein, der, was vorteilhaft sein kann, in einem eigenen, an den Pistolengriff des Gehäuses 10' angesetztes Teilgehäuse 44 gelagert ist, wobei dieses Teilgehäuse mit der Frontseite des Gehäuses 10' verschraubt sein kann und im übrigen durch eine in der Zeichenebene der Fig. 2 nach hinten gerichtete Ausstülpung das Rohr mit der Aufnahmebohrung 34 für das Schieberohr bildet.

Der Arretierstift 43 ist in seinem Teilgehäuse 44 entsprechend dem Doppelpfeil A der Fig. 4 nach oben und unten verschiebbar und verfügt über einen unteren, verdickten Teilbereich 43a, der über einen Absatz 45 in den nach außen ragenden, verjüngten Teil des Arretierstiftes 43 übergeht.

In der durch die Vorspannung einer Druckfeder 46 bewirkten oberen Anschlagposition greift der

verdickte Teil 43a des Arretierstiftes 43 paßgenau in eine der Ringkerbungen 42 des Schieberohrs 33 ein und arretiert das Schieberohr somit axial in beiden Richtungen.

Drückt man von oben auf den Arretierstift 43, dann läuft der Arretierstift 43 gegen den Druck der Feder 46 so weit nach unten, daß sich angrenzend zu den Ringkerbungen 42 des Schieberohrs nur noch der verjüngte Teil des Arretierstiftes 43 befindet, wodurch es möglich ist, das Schieberohr am senkrecht zu diesem verlaufenden Arretierstift 43 vorbeizuziehen und in jede beliebige gewünschte Endposition längs der durch den Doppelpfeil B in Fig. 2 angegebenen Richtung zu verschieben und durch Loslassen des Arretierstiftes 43 wieder zu arretieren.

Man erkennt auf Grund dieses Mechanismus auch sofort, daß es problemlos möglich ist, das Bezugssystem vollständig vom Handgriff zu lösen, wodurch lediglich noch die Feder, gegebenenfalls auch an der Kontaktplatte 37 befestigt, im Gehäuse verbleibt, so daß auch ein Austausch des Bezugssystems auf diese Weise problemlos möglich ist.

In ähnlicher Weise läßt sich im übrigen bei dieser Ausführungsform der Erfindung auch die in Fig. 3 nochmals gesondert herausgezeichnete pH-Meßelektrode vom Gerät lösen, wobei diese gesonderte Darstellung sinnvoll ist, weil in der Ansicht der Fig. 2 die Meßelektrode durch das Bezugssystem teilweise verdeckt ist.

Die Grundform der Meßelektrode 11' mit Schutzrohr 11a' und vorderem Glaselektrodeneinsatz 11b' kann so getroffen sein wie weiter vorn schon anhand der Fig. 1 erläutert; unterschiedlich hierzu ist, daß das Schutzrohr 11a' fest mit einem Elektrodenstecker 48 verbunden ist, der seinerseits aufgenommen ist von einer in die Gehäusewandung 10a' durchsetzenden und mit dieser verschraubten Elektrodenbuchse 49. Auf diese Weise ist es möglich, das Meßelektrodensystem 11' an der Trennstelle Elektrodenstecker 48:Elektrodenbuchse 49 zu trennen, wobei die Steckverbindung in geeigneter Weise ausgebildete, beispielsweise peripher verteilte Schnappeinrichtungen aufweist, die den Stecker 48 sicher axial in der Aufnahmebuchse 49 halten, mit entsprechenden, falls gewünscht auch koaxial zueinander angeordneten Kontakten (Zapfen und Aufnahmestecker) zur Weiterleitung des Ableitungspotentials.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung bei dieser Ausführungsform besteht darin, daß innerhalb des Schutzrohres 11a' der Meßelektrode 11' noch ein Temperatursensor 50 angeordnet ist, so daß es möglich ist, der Impedanzwandler- und Recheneinheit innerhalb des Gehäuses des Pistolengriffes auch noch ein Temperatursignal ohne größeren Aufwand zu vermitteln, welches in die Berechnung und gleich am Gehäuse erfolgende Anzeige des

gemessenen pH-Werts einbezogen werden kann. Die Zuleitungen zum Temperatursensor 50, der beispielsweise ein Pt-1000-Element sein kann, erfolgen ebenfalls im Inneren des Schutzrohres 11a'.

Eine weitere Ausgestaltung besteht dann noch darin, daß anstelle der lanzettartigen Ausbildung und Einhüllung der Glaselektrode durch das Schutzrohr wie in Fig. 1 das gesamte pH-Elektroden-Schutzrohr mit vorderer Glaselektrode von auch die vordere Spitze der Glaselektrode, also deren Membranbereich überragenden Schutzspitzen 51 umgeben ist. Diese Schutzspitzen sind in einer Halterung 47 gelagert, die sich im Bereich des Elektrodensteckers 48 befindet; in geeigneter Weise ist die Halterung mit dem Schutzrohr 11a' verbunden. Vorzugsweise sind drei solche Schutzspitzen 51 vorgesehen, die in gleichmäßigem Winkelabstand das Schutzrohr mit der von ihm aufgenommenen, beispielsweise eingekitteten Glaselektrode umgeben. Die Einsteckschutzspitzen 51 sitzen angrenzend zum Schutzrohr fest in der Halterung 47. Diese Halterung 47 ist wiederum, zusammen mit den Schutzspitzen, durch ein Gewinde 52, welches auf das Schutzrohr 11a' aufgebracht ist, separat abnehmbar. Hierdurch ergeben sich die Vorteile einer leichteren Reinigung, die Möglichkeit, ohne Schutzspitzen mit nur einem Einstichloch, allerdings bei dann ungeschützter pH-Membran, zu arbeiten und bei Austausch der pH-Elektrode braucht die Halterung mit den Schutzspitzen nicht mit ausgetauscht zu werden.

Auf einen weiteren Umstand ist noch hinzuweisen. Die pH-Membran bzw. der vordere Spitzenbereich der pH-Glasmembran ist nach außen/rückwärts gerichtet gewölbt ausgeführt und bildet insofern einen glatten Übergang mit dem Schutzrohr, wie bei 53 in Fig. 3 gezeigt. Dies hat mehrere Vorteile zur Folge. Es ergibt sich beim Übergang kein Schmutzrand, ferner kann die Membran sich nach hinten abstützen; Einbettung und Abdichtung können somit elastisch erfolgen - unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten für Glas und Stahl(Schutzrohr) bleiben ohne Einfluß.

Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Ansprüche und insbesondere der Hauptanspruch Formulierungsversuche der Erfindung ohne umfassende Kenntnis des Stands der Technik und daher ohne einschränkende Präjudiz sind. Daher können alle in der Beschreibung, den nachfolgenden Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines konstanten Ableitpotentials in der analytischen Chemie mittels

einer Bezugselektrode, insbesondere für eine im fleischverarbeitenden Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl. verwendeten pH-Meßkette, wobei mindestens die pH-Meßelektrode zur Durchführung der Messung jeweils durch einen Bewegungsablauf in das Meßmedium eingebracht bzw. an dieses angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die über ein Diaphragma (30) mit dem Meßmedium in Kontakt zu bringende Elektrolytlösung (Innenelektrolyt KCl 26) der Bezugselektrode jeweils beim Einbringen oder Anlegen der pH-Meßelektrode in bzw. an das Meßmedium eine Kompression erfährt und durch den sich hierdurch im zeitlichen Ablauf ergebenden Druckanstieg in der Elektrolytlösung eine Reinigung des mindestens in eine Außenkontakanlage mit dem Meßmedium gelangenden Diaphragma (30) der Bezugselektrode erfolgt.

2. Bezugselektrode zur Erzeugung eines konstanten Ableitpotentials in der analytischen Chemie, insbesondere für eine pH-Meßkette für das fleischverarbeitende Gewerbe oder zur Messung in halbfesten Stoffen wie Käse, Pasten u. dgl., wobei mindestens die pH-Meßelektrode zur Durchführung der Messung jeweils durch einen Bewegungsablauf in das Meßmedium eingebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das den Innenelektrolyten (26, 26') des Bezugssystems (12, 12') enthaltende Elektrolytgefäß (22, 23; 22', 23') kompressibel ist.

3. Bezugselektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kolben/Zylinderaggregat (22, 23; 22', 23') gebildet und so mindestens indirekt von einem gleichzeitig als Handgriff für die Durchführung des Bewegungsablaufs dienenden Gehäuse (10, 10') aufgenommen ist, daß bei stationär gehaltenem Kolben (22, 22') der das Elektrolytgefäß (25) im wesentlichen bildende und in seinem vorderen Bereich das Diaphragma (30) tragende Zylinder (23, 23') des Bezugssystems beim Aufsetzen auf das Meßmedium unter gleichzeitiger Kompression des in ihm enthaltenen Innenelektrolyten auf den Kolben zurückgedrückt wird.

4. Bezugselektrode nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kolben (22, 22') im den Handgriff der pH-Meßkette bildenden Gehäuse (10, 10') über eine Kolbenstange (21) oder unmittelbar stationär aufgenommen ist und die pH-Meßelektrode (11, 11') ein elektrisch leitendes Schutzrohr (11a) umfaßt, welches an seinem vorderen Endbereich einen pH-Glaselektrodeneinsatz (11b, 11b') aufnimmt, der mit der Glasmembran von umgebenden Schutzmitteln (14, 51) geschützt ist.

5. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-4, dadurch gekennzeichnet, daß pH-Meßelektrode (11, 11') einerseits und Bezugselektrode (12, 12') andererseits in getrennten, jeweils Handgriffe bildenden Gehäusen angeordnet sind.

6. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzmittel für die die pH-Meßkette vervollständigende pH-Meßelektrode (11) von einer mindestens zweischneidigen, den Glaselektrodeneinsatz (11b) umgebenden Lanzette (14) gebildet sind.

7. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-6, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitende Schutzrohr (11a, 11a') der pH-Meßelektrode (11, 11') über einen mit einem Widerstand in Reihe geschalteten Koppelkondensator mit dem Potential der Bezugselektrode verbunden ist.

8. Bezugselektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 2-7, dadurch gekennzeichnet, daß ein seinerseits das Kolben/Zylinderaggregat (22', 23') mit Elektrolytgefäß (25) lagerndes Schieberohr (33) vorgesehen ist, welches im Gehäuse (10') zur die angrenzende pH-Meßelektrode (11') betreffenden Einstichtiefenverstellung in unterschiedlichen Tiefenpositionen verstellbar gelagert ist.

9. Bezugselektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 2-8, dadurch gekennzeichnet, daß das Schieberohr (33) in einer Aufnahmeausnehmung (34) des Gehäuses (10') längsverschieblich arretierbar gelagert ist und selbst in einer Bohrung den das Elektrolytgefäß (25) für das Bezugssystem bildenden Zylinder (23') gleitverschieblich lagert, wobei der vom Schieberohr über ein Kolbenlagerelement (20') stationär gehaltene Kolben (22') innerhalb des Zylinders (23') gleitet.

10. Bezugselektrode nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Schieberohr an seinem Außenumfang Ringnuten oder -kerben (42) aufweist, in welche je nach gewünschter Tiefeneinstellung ein das Schieberohr axial nach beiden Richtungen sichernder Arretierstift (43) eingreift.

11. Bezugselektrode nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Arretierstift (43) in einem eigenen, an das als Pistolenhandgriff ausgebildete Gehäuse (10') angesetzte Teilgehäuse (44) gelagert ist, welches durch eine nach innen gerichtete Ausstülpung die Aufnahmebohrung (34) für das Schieberohr (33) bildet und daß der Arretierstift (43) senkrecht gegen die Verstellrichtung des Schieberohrs (33) gegen den Druck einer Vorspannungsfeder (46) bewegbar ist.

12. Bezugselektrode nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Arretierstift (43) mit einem verdickten Teil im ausgefahrenen Ruhezustand in eine der Ringnuten (42) des Schieberohrs (33) eingreift und durch manuelles Niederdrücken aus der jeweils besetzten Ringnut (42) austritt und das Schieberohr (33) zur axialen Tiefeneinstellung des Bezugssystems freigibt.

13. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-12, dadurch gekennzeichnet, daß der drahtförmige Elektrodeneinsatz (Silber-Silberchlorid-Ableitung 27, 27') den Kolben (22, 22') durchsetzt und

längs einer den Kolben lagernden Kolbenstange (21) bis zu einem rückwärtigen Kolbenlagerelement geführt ist, welches als Steckbuchseneinsatz in eine Kontaktbuchse (20a) eingesetzt ist, die stationär im als Längsgriff ausgebildeten Gehäuse (10) sitzt (Fig. 1).

14. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-12, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Innenelektrolyten eintauchende Silber-Silberchlorid-Ableitung (27') einen Kanal im zylindrischen Längskolben durchsetzt, in welchem sie abgedichtet gelagert ist bis zum beidseitig steckerartig ausgebildeten Kolbenlagerelement (20'), an welchem sie elektrisch kontaktierend befestigt ist, und daß das Kolbenlagerelement mit einer vorderen Verlängerung den Kolben (22') trägt und rückwärtig in eine Aufnahmebuchse (31) eingesetzt ist, die im Schieberohr (33) gelagert ist (Fig. 2).

15. Bezugselektrode nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahmebuchse (31) in eine rückwärtige Ausnehmung (36) des Schieberohrs (33) mündet, in welcher eine Vorspannungsfeder angeordnet ist, die gleichzeitig die Aufnahmebuchse (31) elektrisch kontaktiert und mit ihrem abgewandten Ende an einer Kontaktplatte (37) der Aufnahmebohrung (34) des Gehäuses bzw. Teilgehäuses angreift, derart, daß die elektrische Kontaktverbindung über die Vorspannungsfeder läuft.

16. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-15, dadurch gekennzeichnet, daß die pH-Meßelektrode (11') von mindestens zwei, vorzugsweise drei oder mehr Einsteckschutzspitzen (51) umgeben ist, die in einer gegenüber dem Schutzrohr (11a') abnehmbaren, auf dieses vorzugsweise aufgeschraubten Halterung (47) sitzen und bis über die vordere Spitze des Glaselektrodeneinsatzes (11b'), dieses hierdurch umgebend und schützend, geführt sind (Fig. 3).

17. Bezugselektrode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Halterung (47) für die Einsteckschutzspitzen und der Elektrodenenschaft 11a' mit einem Elektrodenstecker verbunden sind, der lösbar/arretierbar, selbst verriegelbar in einer gehäusefesten Elektrodenbuchse (49) sitzt, derart, daß sich sowohl die pH-Meßelektrode (11') als auch die Bezugselektrode (12') zum Austausch, Reinigen und zur Wartung vom Gehäuse (10') abnehmen lassen.

18. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-17, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des (metallischen) Schutzrohrs (11a') der Meßelektrode (11') ein Temperatursensor (50) angeordnet ist, dessen Anschlußkontakte ebenfalls über die Elektrodenstecker-Elektrodenbuchsenpaarung (48, 49) zu weiterverarbeitenden Schaltungen innerhalb des Gehäuses geführt sind.

19. Bezugselektrode nach einem oder mehre-



ren der Ansprüche 2-18, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (30) von einer vorderen rohrförmigen Längserstreckung des das Elektrolytgefäß (25, 25') bildenden Zylinders (23, 23') aufgenommen ist und aus einem Keramikeinsatz oder einem sonstigen porösen Werkstoff besteht.

5

20. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-19, dadurch gekennzeichnet, daß die das Diaphragma (30, 30') aufnehmende rohrförmige Verlängerung (29, 29') ein einstückiger, verjüngter Teil des Zylinders (23, 23') ist derart, daß durch Wegkratzen oder Kürzen der Rohrlänge des Längsvorsprungs (29, 29') eine ergänzende Reinigung und Freisetzung des Diaphragmas (30, 30') möglich ist.

10

15

21. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-20, dadurch gekennzeichnet, daß die Abdichtung des Kolbens (22') an der inneren Zylinderwandung, längs welcher der Kolben gleitet, durch einen doppelten Ringeinschnitt (40a, 40b) im Kolben gebildet ist, die eine frei bewegliche abdichtende peripher vorstehende Ringzunge (41) einschließen.

20

22. Bezugselektrode nach einem der Ansprüche 2-21, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Glasloktroceneinsatz (pH-Membran 11b') nach außen gewölbt ausgeführt ist, zur Vermeidung eines Schmutzrandes und unter Bildung einer hinteren Membranabstützung.

25

30

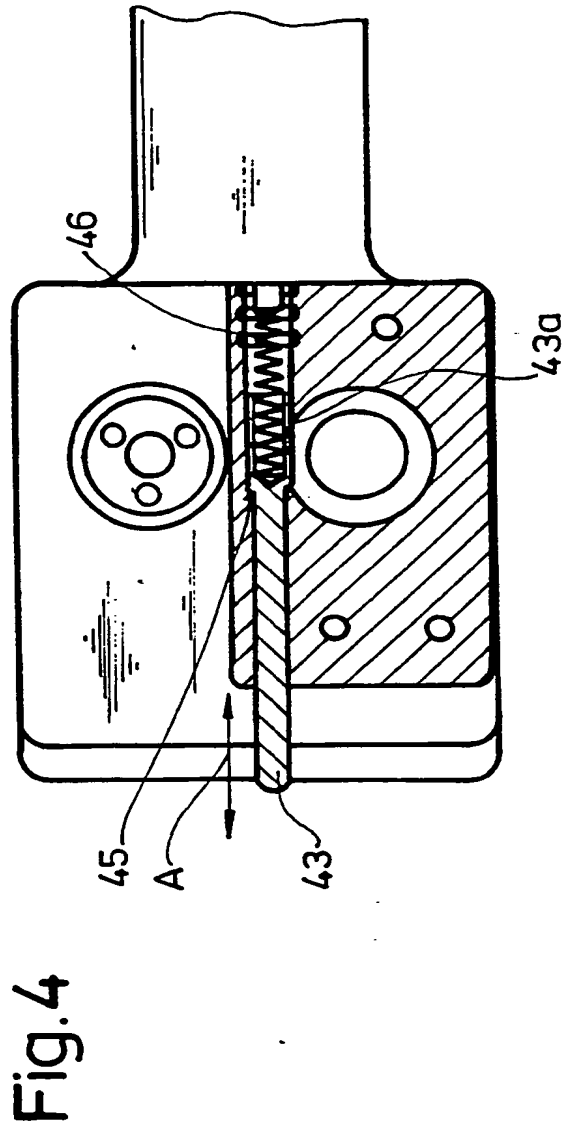
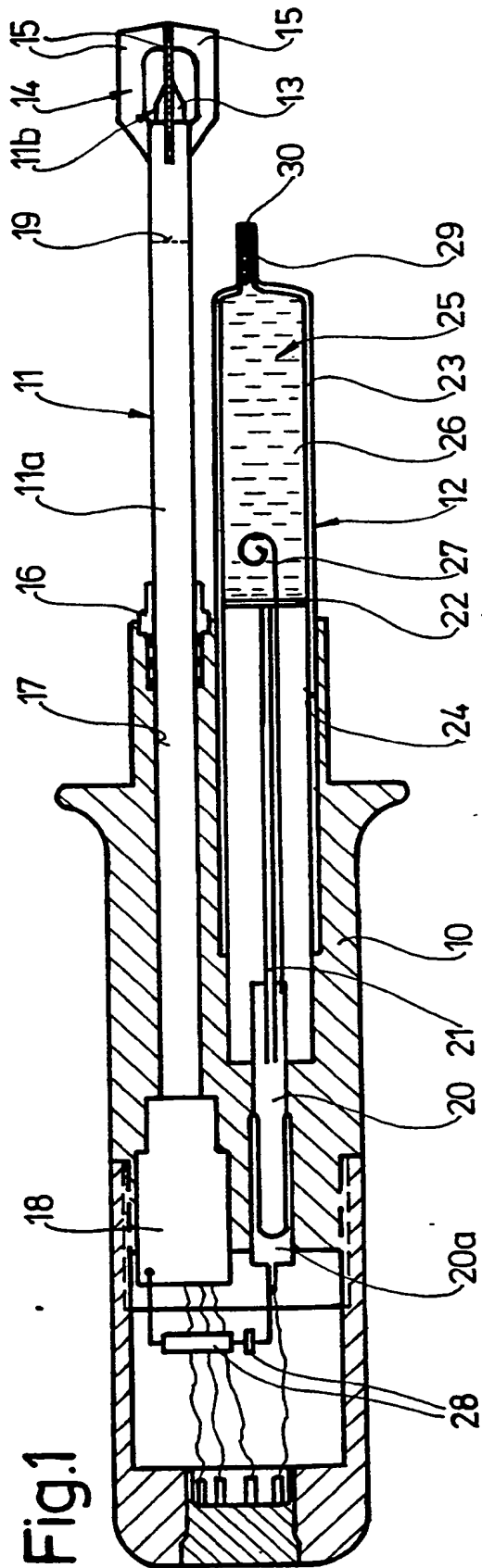
35

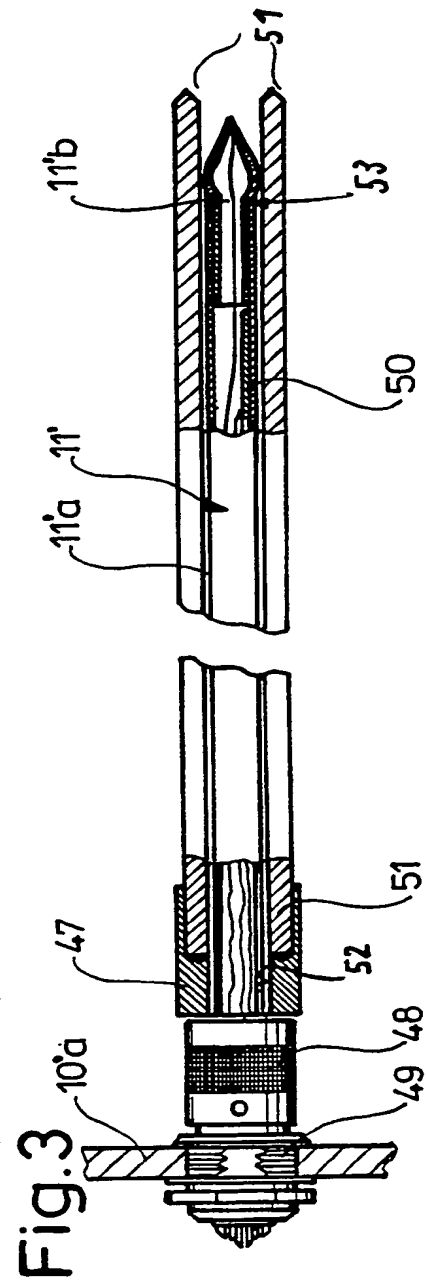
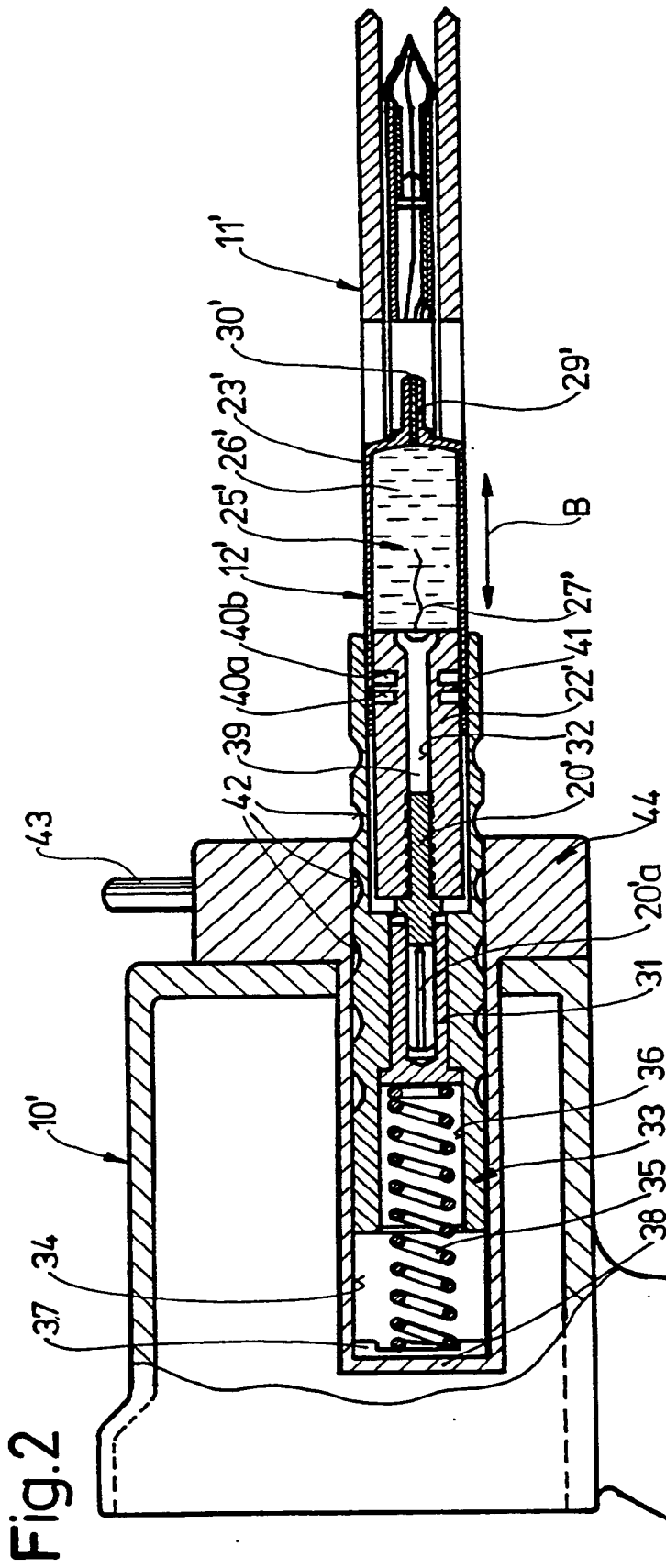
40

45

50

55







Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 9963

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	DE-U-8906234 (NEUKUM ELEKTRONIK) * das ganze Dokument *	1-7, 13, 19, 20, 22	G01N27/30 G01N27/36 G01N33/12
A	DE-B-2544360 (HORIBA) * Anspruch 1; Figur 2 *	1, 2, 4, 6, 16, 19, 22	
A	LABORATORY PRACTICE vol. 24, no. 4, April 1975, London, GB Seite 248 K. GARBETT ET AL: "Capillary tip reference electrode based on a glass syringe" * das ganze Dokument *	1-3, 5, 13, 14	
D,A	DE-U-8709937 (NEUKUM ELEKTRONIK) * das ganze Dokument *	1, 2, 7, 8, 17	
A	AT-B-325579 (H. LIST) * das ganze Dokument *	1-3, 13, 14	
A	GB-A-2107473 (YOKOGAWA ELECTRIC WORKS) * Zusammenfassung; Figur 1a *	1, 2, 17-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	GB-A-2177214 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH) * Zusammenfassung; Figur 1 *	1, 2, 19, 20	G01N
A	DE-U-8805706 (R. MATTÄUS) * Zusammenfassung; Figur 2 *	1, 2	
A	DE-U-8715221 (DR. W. INGOLD AG) * Zusammenfassung; Figur 1 *	1, 2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 16 AUGUST 1990	Prüfer JOHNSON, K
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			